

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION

(11) 5-271387 (A) (43) 19.10.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-106206 (22) 30.3.1992
 (71) AICA KOGYO CO LTD (72) TAKASHI YOSHIDA(1)
 (51) Int. Cl.⁵. C08G59/20, C08G59/50, C08G59/62, C08L63/00

PURPOSE: To obtain an epoxy resin suitable as an adhesive and a sealing material without causing swelling and change of weight and volume in contact with methanol by blending a naphthalene type epoxy resin with a specific alcohol or polyhydric alcohol (derivative).

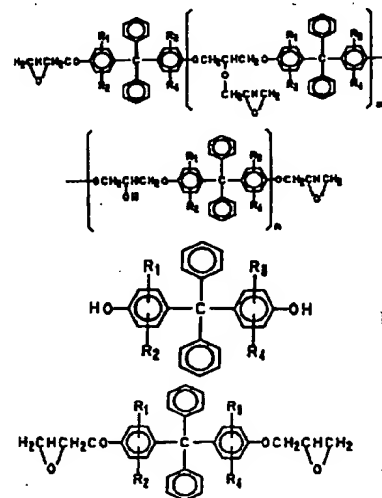
CONSTITUTION: The objective epoxy resin composition is obtained by blending 100 pts.wt. epoxy resin-amine type curing agent with 1-90 pts.wt., preferably 5-80 pts.wt. naphthalene type epoxy resin and 1-50 pts.wt., preferably 5-30 pts.wt. alcohol (e.g. propanol or butanol) or polyhydric alcohol(derivative) (e.g. ethylene glycol or methyl cellosolve) having $\geq 80^{\circ}\text{C}$ boiling point and ≥ 10 dielectric constant at 20°C .

(54) NEW EPOXY RESIN, RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCT

(11) 5-271388 (A) (43) 19.10.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-97356 (22) 25.3.1992
 (71) NIPPON KAYAKU CO LTD (72) KENICHI KUBOKI(3)
 (51) Int. Cl.⁵. C08G59/32, H01L23/29, H01L23/31

PURPOSE: To obtain a subject new resin having a specific structure, having transparency, high refractive index, etc., capable of providing a cured product having heat resistance and water resistance and useful as a material for sealing a semiconductor having high reliability, an optical material and a laminated sheet.

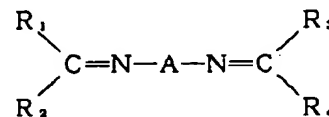
CONSTITUTION: The objective resin of formula I (R^1 to R^4 are H, halogen, 1-4C alkyl or aryl; m and n are each 0-10 and $m+n$ is 0.1-10). The resin is obtained by reacting, e.g. a compound of formula II with an epoxy resin of formula III in the presence of a catalyst such as tetramethylammonium chloride at $70-130^{\circ}\text{C}$ for 2-10hr. The resin of formula III is preferably obtained by the compound of formula II with an epichlorohydrin in the presence of an alkali metal hydroxide and a polar solvent such as dimethyl sulfoxide. Furthermore, the compound of formula II includes e.g. bis(4-hydroxyphenyl)diphenylmethane.

**(54) ONE PACK TYPE FLEXIBLE EPOXY RESIN COMPOSITION AND SEALING MATERIAL AND ADHESIVE COMPRISING THE SAME**

(11) 5-271389 (A) (43) 19.10.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-98864 (22) 25.3.1992
 (71) TILE MENTO K.K. (72) AKIRA YONEZAWA(1)
 (51) Int. Cl.⁵. C08G59/40, C08G59/50, C08L63/00, C08L83/06, C09J163/00, C09K3/10

PURPOSE: To obtain the subject composition having more excellent storage stability and flexibility of cured material comprising an epoxy resin, a specific ketimine as a cold moisture curing agent, a modified silicone resin, a catalyst for the modified silicone resin and a dehydrating agent.

CONSTITUTION: The objective composition comprising (A) an epoxy resin, (B) a ketimine of the formula (A is $\geq 5\text{C}$ polyoxyalkylenediamine residue; R_2 to R_4 are H, 1-6C alkyl, etc.), (C) a modified silicone resin (preferably poly(methyldimethoxysilyl ether), etc.), (D) a catalyst (e.g. dibutyltin oxide) for the component B and (E) a dehydrating agent (e.g. vinyltrimethoxysilane). The component B is usually obtained by condensing a primary amine-containing compound such as polyoxypropylenediamine with a ketone group-containing compound such as methyl ethyl ketone. The composition is obtained by stirring the components A and C in a blending agitator for high viscosity under reduced pressure, adding the components B and D and stirring under reduced pressure.



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-271389

(43)公開日 平成5年(1993)10月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 59/40	NHX	8416-4 J		
59/50	NJA	8416-4 J		
C 0 8 L 63/00	NKB	8830-4 J		
83/06	LRS	8319-4 J		
	LR Y	8319-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-98864

(22)出願日 平成4年(1992)3月25日

(71)出願人 591250282

株式会社タイルメント

愛知県名古屋市中村区宿跡町1丁目58番地

(72)発明者 米澤 璋

愛知県津島市青塚町溝合28-3

(72)発明者 河合 敦

愛知県名古屋市中村区萩野通1丁目18番地

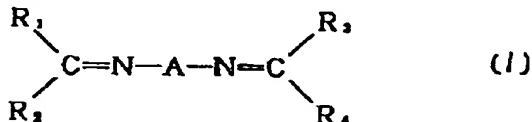
(74)代理人 弁理士 中島 三千雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 一液系可撓性エポキシ樹脂組成物並びにそれからなるシーリング材または接着剤

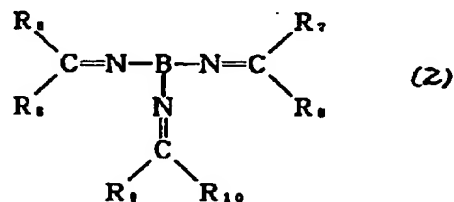
(57)【要約】 (修正有)

【目的】 貯蔵安定性及び硬化物の可撓性において、より一層優れた一液系可撓性エポキシ樹脂組成物、並びにそれからなるシーリング材または接着剤を提供すること。

【構成】 下記式(1)にて表されるケチミン及び／又は下記式(2)にて表されるケチミン、エポキシ樹脂、変性シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂用触媒、及び脱水剤を含有せしめた。



(但し、Aは、炭素数が少なくとも9以上のポリオキシアルキレンジアミンの残鎖を示し、R₁、R₂、R₃及びR₄は、それぞれ水素、炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基を示す)



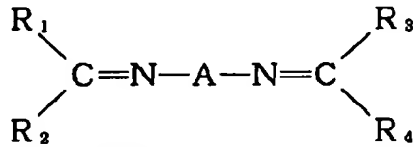
(但し、Bは、炭素数が少なくとも15以上のポリオキシアルキレントリアミンの残鎖を示し、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉及びR₁₀は、それぞれ水素、炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基を示す)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂、ケチミン、変性シリコン樹脂、変性シリコン樹脂用触媒、及び脱水剤を含む一液系可撓性エポキシ樹脂組成物において、前記ケチミンとして、下記化1：

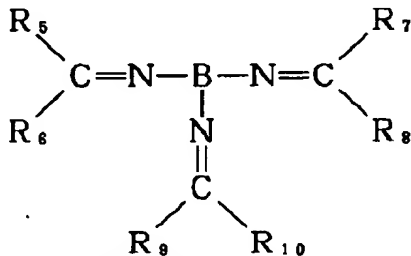
【化1】



(但し、Aは、炭素数が少なくとも9以上のポリオキシアルキレンジアミンの残鎖を示し、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ水素、炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基を示す)にて表される化合物を用いたことを特徴とする一液系可撓性エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 エポキシ樹脂、ケチミン、変性シリコン樹脂、変性シリコン樹脂用触媒、及び脱水剤を含む一液系可撓性エポキシ樹脂組成物において、前記ケチミンとして、下記化2：

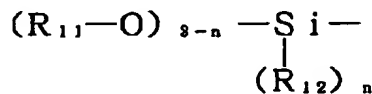
【化2】



(但し、Bは、炭素数が少なくとも15以上のポリオキシアルキレントリアミンの残鎖を示し、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び R_{10} は、それぞれ水素、炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基を示す)にて表される化合物を用いたことを特徴とする一液系可撓性エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 前記変性シリコン樹脂が、下記化3：

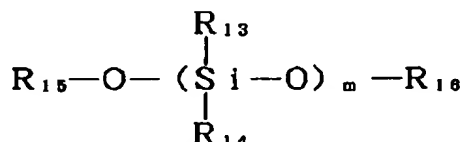
【化3】



(但し、 R_{11} は炭素数1～6の1価の炭化水素基、 R_{12} は炭素数1～12の1価の炭化水素基、 n は0～2の整数を示す)にて表される加水分解性ケイ素官能基を末端に有するポリエーテル重合体である請求項1または請求項2に記載の一液系可撓性エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 前記変性シリコン樹脂が、下記化4：

【化4】



(但し、 R_{15} 、 R_{16} は、互いに同一又は相異なる、置換

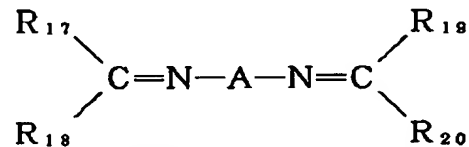
2

又は非置換の1価の炭化水素基、 R_{15} 、 R_{16} は、互いに同一又は相異なる、炭素数1～6の1価の炭化水素基、 m はこの化合物の25℃における粘度を100～30000センチポイズとする整数を示す)にて表される加水分解性ケイ素官能基を両末端に有する直鎖状ポリオルガノシロキサンである請求項1または請求項2に記載の一液系可撓性エポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 前記変性シリコン樹脂の100重量部に対して、前記エポキシ樹脂が、1～1000重量部の割合で含まれている請求項1乃至請求項4の何れかに記載の一液系可撓性エポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 エポキシ樹脂、ケチミン、変性シリコン樹脂、変性シリコン樹脂用触媒、及び脱水剤を含む一液系可撓性エポキシ樹脂組成物からなるシーリング材または接着剤において、前記ケチミンとして、下記化5：

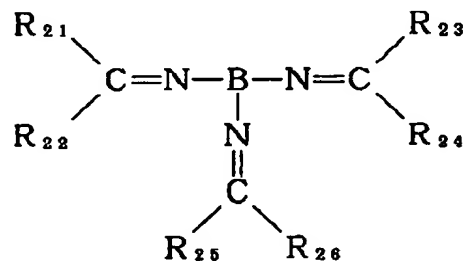
【化5】



(但し、Aは、炭素数が少なくとも9以上のポリオキシアルキレンジアミンの残鎖を示し、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 及び R_{20} は、それぞれ水素、炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基を示す)にて表される化合物を用いたことを特徴とするシーリング材または接着剤。

【請求項7】 エポキシ樹脂、ケチミン、変性シリコン樹脂、変性シリコン樹脂用触媒、及び脱水剤を含む一液系可撓性エポキシ樹脂組成物からなるシーリング材または接着剤において、前記ケチミンとして、下記化6：

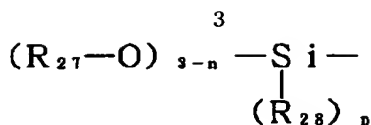
【化6】



(但し、Bは、炭素数が少なくとも15以上のポリオキシアルキレントリアミンの残鎖を示し、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 及び R_{26} は、それぞれ水素、炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基を示す)にて表される化合物を用いたことを特徴とするシーリング材または接着剤。

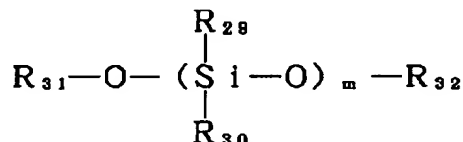
【請求項8】 前記変性シリコン樹脂が、下記化7：

【化7】



(但し、 R_{27} は炭素数1～6の1価の炭化水素基、 R_{28} は炭素数1～12の1価の炭化水素基、 n は0～2の整数を示す)にて表される加水分解性ケイ素官能基を末端に有するポリエーテル重合体である請求項6または請求項7に記載のシーリング材または接着剤。

【請求項9】 前記変性シリコン樹脂が、下記化8：
【化8】



(但し、 R_{29} 、 R_{30} は、互いに同一又は相異なる、置換又は非置換の1価の炭化水素基、 R_{31} 、 R_{32} は、互いに同一又は相異なる、炭素数1～6の1価の炭化水素基、 m はこの化合物の25℃における粘度を100～3000センチポイズとする整数を示す)にて表される加水分解性ケイ素官能基を両末端に有する直鎖状ポリオルガノシロキサンである請求項6または請求項7に記載のシーリング材または接着剤。

【請求項10】 前記変性シリコン樹脂の100重量部に対して、前記エポキシ樹脂が、1～1000重量部の割合で含まれている請求項6乃至請求項9の何れかに記載のシーリング材または接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、一液系可撓性エポキシ樹脂組成物並びにそれからなるシーリング材または接着剤に係り、特に、常温硬化が可能で、貯蔵安定性及び硬化物の可撓性に優れた一液系可撓性エポキシ樹脂組成物、並びにそれからなるシーリング材または接着剤に関するものである。

【0002】

【背景技術】従来から、エポキシ樹脂は、それが有する強度、接着性、耐薬品性、電気絶縁性等の優れた特徴を活かし、土木建築や電子機器等の分野において、シーリング材や接着剤、或いは塗料等として、幅広く利用されてきている。

【0003】しかしながら、このエポキシ樹脂は、易反応性であることから、硬化剤等との混合系における貯蔵安定期間が、非常に短いものになってしまう欠点がある。そのため、エポキシ樹脂は、使用直前に、硬化剤等と混合する二液系のものが殆どであり、当然のことながら、それらは、一液系のものに比して、作業性に劣るものであった。また、一液化されたエポキシ樹脂組成物であっても、硬化剤に、ジシアンジアミドのような潜在性硬化剤や酸無水物系の硬化剤を用いたり、或いはUVを照射することによりラジカルを生成させて、エポキシ樹

4

脂を硬化させる触媒を用いたりするものであって、それらは、何れも、硬化に際して、加熱やUVの照射等といった、面倒な手間を要するものであった。しかも、それらエポキシ樹脂は、一液系のものであっても、二液系のものであっても、硬化物が可撓性に乏しいという欠点を有しており、これは、シーリング材や接着剤として使用する場合において、極めて不都合であった。

【0004】そこで、近年、それらの欠点を解消し得るエポキシ樹脂組成物が、種々、検討されており、特開昭63-273629号公報及び特開昭63-273630号公報において、上記の如き問題が、一挙に解決され得るものとして、エポキシ樹脂、ケチミン、変性シリコン樹脂、変性シリコン樹脂用触媒、及び脱水剤としてのシラン化合物を含んでなる、常温硬化が可能な一液系可撓性エポキシ樹脂組成物が提案されている。そして、それら公報には、かかる一液系可撓性エポキシ樹脂組成物中に含まれるケチミンが、水分のない状態では安定であるが、空気中の水分等により、エポキシ樹脂を硬化せしめる一級アミンを生成することから、該組成物の貯蔵安定性が高められ、また常温での湿気硬化が可能となり、更にはその硬化物が、変性シリコン樹脂により、優れた可撓性が付与せしめられるものであることが示されている。

【0005】ところが、本発明者らの検討の結果によれば、それら公報に開示の一液系可撓性エポキシ樹脂組成物が、外部からの水分と遮断された貯蔵時においても、ゲル化し易く、その上、汎用のエポキシ樹脂を多量に含んでなるものにあつては、硬化物が固くなってしまい、充分な可撓性が得られないことが、明らかとなったのである。

【0006】

【解決課題】ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その解決すべき課題とするところは、貯蔵安定性及び硬化物の可撓性において、従来のものに比して、より優れた一液系可撓性エポキシ樹脂組成物、並びにそれからなるシーリング材または接着剤を提供することにある。

【0007】

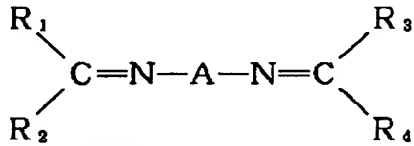
【解決手段】かかる状況下、本発明者らは、上記の如き課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、エポキシ樹脂、変性シリコン樹脂、変性シリコン樹脂用触媒、脱水剤、及び特定のポリオキシアルキレンジアミン又はポリオキシアルキレントリアミン誘導のケチミンからなる一液系可撓性エポキシ樹脂組成物が、密封状態では、長期間安定であり、空気中の水分と接触せしめられることによって、速やかに硬化が開始され、しかもその硬化物が、従来のものよりも、優れた可撓性を有するものであることを、見出したのである。

【0008】すなわち、本発明は、かかる知見に基づいて完成されたものであって、その特徴とするところは、

5

エポキシ樹脂、ケチミン、変性シリコン樹脂、変性シリコン樹脂用触媒、及び脱水剤を含む一液系可撓性エポキシ樹脂組成物において、前記ケチミンとして、下記化9：

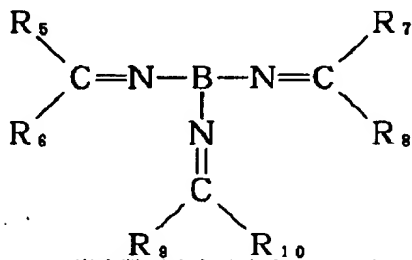
【化9】



(但し、Aは、炭素数が少なくとも9以上のポリオキシアレンジアミンの残鎖を示し、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ水素、炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基を示す) にて表される化合物を用いた一液系可撓性エポキシ樹脂組成物にある。

【0009】また、本発明は、エポキシ樹脂、ケチミン、変性シリコン樹脂、変性シリコン樹脂用触媒、及び脱水剤を含む一液系可撓性エポキシ樹脂組成物において、前記ケチミンとして、下記化10：

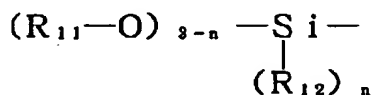
【化10】



(但し、Bは、炭素数が少なくとも15以上のポリオキシアレントリアミンの残鎖を示し、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び R_{10} は、それぞれ水素、炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基を示す) にて表される化合物を用いた一液系可撓性エポキシ樹脂組成物をも、その特徴とするものである。

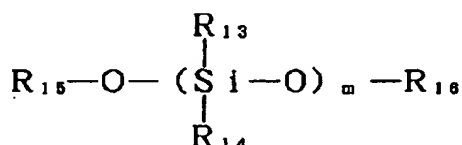
【0010】ところで、このような本発明に係る一液系可撓性エポキシ樹脂組成物にあつては、有利には、前記変性シリコン樹脂として、下記化11：

【化11】



(但し、 R_{11} は炭素数1～6の1価の炭化水素基、 R_{12} は炭素数1～12の1価の炭化水素基、 n は0～2の整数を示す) にて表される加水分解性ケイ素官能基を末端に有するポリエーテル重合体、又は下記化12：

【化12】



(但し、 R_{13} 、 R_{14} は、互いに同一又は相異なる、置換又は非置換の1価の炭化水素基、 R_{15} 、 R_{16} は、互いに

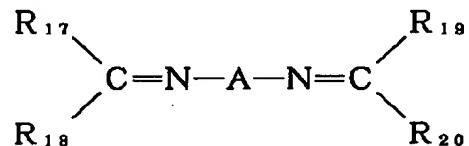
6

同一又は相異なる、炭素数1～6の1価の炭化水素基、 m はこの化合物の25℃における粘度を100～3000センチポイズとする整数を示す) にて表される加水分解性ケイ素官能基を両末端に有する直鎖状ポリオルガノシロキサンが、用いられる。

【0011】なお、本発明に従う一液系可撓性エポキシ樹脂組成物においては、好適には、前記変性シリコン樹脂の100重量部に対して、前記エポキシ樹脂が、1～1000重量部の割合で含まれることとなる。

【0012】また、本発明にあつては、エポキシ樹脂、ケチミン、変性シリコン樹脂、変性シリコン樹脂用触媒、及び脱水剤を含む一液系可撓性エポキシ樹脂組成物からなるシーリング材または接着剤において、前記ケチミンとして、下記化13：

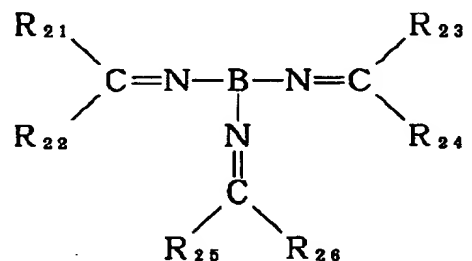
【化13】



(但し、Aは、炭素数が少なくとも9以上のポリオキシアレンジアミンの残鎖を示し、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 及び R_{20} は、それぞれ水素、炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基を示す) にて表される化合物を用いたシーリング材または接着剤をも、その特徴とするものである。

【0013】さらに、本発明にあつては、エポキシ樹脂、ケチミン、変性シリコン樹脂、変性シリコン樹脂用触媒、及び脱水剤を含む一液系可撓性エポキシ樹脂組成物からなるシーリング材または接着剤において、前記ケチミンとして、下記化14：

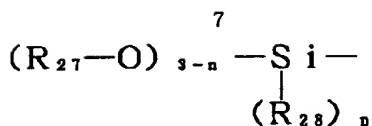
【化14】



(但し、Bは、炭素数が少なくとも15以上のポリオキシアレントリアミンの残鎖を示し、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 及び R_{26} は、それぞれ水素、炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基を示す) にて表される化合物を用いたシーリング材または接着剤をも、その特徴とするものである。

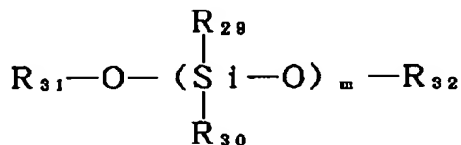
【0014】なお、このような本発明に係るシーリング材または接着剤にあつては、有利には、前記変性シリコン樹脂として、下記化15：

【化15】



(但し、 R_{27} は炭素数1～6の1価の炭化水素基、 R_{28} は炭素数1～12の1価の炭化水素基、 n は0～2の整数を示す)にて表される加水分解性ケイ素官能基を末端に有するポリエーテル重合体、又は下記化16:

【化16】



(但し、 R_{29} 、 R_{30} は、互いに同一又は相異なる、置換又は非置換の1価の炭化水素基、 R_{31} 、 R_{32} は、互いに同一又は相異なる、炭素数1～6の1価の炭化水素基、 m はこの化合物の25℃における粘度を100～3000センチポイズとする整数を示す)にて表される加水分解性ケイ素官能基を両末端に有する直鎖状ポリオルガノシロキサンが、用いられる。

【0015】また、本発明に係るシーリング材または接着剤においては、好適には、前記変性シリコーン樹脂の100重量部に対して、前記エポキシ樹脂が、1～1000重量部の割合で含まれることとなる。

【0016】

【具体的構成】ところで、かかる本発明に従う一液系可撓性エポキシ樹脂組成物は、前述した如く、エポキシ樹脂、ケチミン、変性シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂用触媒、及び脱水剤を含んで構成されるものであるが、それらのうち、エポキシ樹脂としては、具体的には、次のものを挙げることができる。

【0017】例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型及びビスフェノールAD型のエポキシ樹脂、並びにそれらの水添化物、またノボラック型、グリシジルエステル型及びグリシジリアミン型のエポキシ樹脂、更にポリオキシプロピレンやポリオキシエチレンのグリシジルエーテル、或いは構造中にウレタン結合を持つウレタン変性エポキシ樹脂や構造中にNBR、CTBN等で変性された樹脂を持つエポキシ樹脂等が挙げられ、その他、アミンの活性水素と反応可能なグリシジル基を持つエポキシ樹脂であれば、如何なるものであっても使用され得る。

【0018】そして、本発明に係るエポキシ樹脂組成物においては、それらのエポキシ樹脂が、一種または2種以上組み合わせられて含まれることとなるが、その含有量は、変性シリコーン樹脂の100重量部に対して、1～1000重量部の割合となるようにされることが好ましく、より好ましくは、50～200重量部である。その1重量部未満の含有量では、接着性が低下し、また1000重量部を越えて含まれることとなると、硬化物の可撓性の向上が望めなくなってしまうからである。

8

【0019】なお、特に、本発明に従う一液系可撓性エポキシ樹脂組成物において、上記の如きエポキシ樹脂が、変性シリコーン樹脂の100重量部に対して、1～7重量部程度の割合にて含有せしめられてなるものにあつては、シーリング材や接着剤等として用いられた場合、その使用時に、プライマーを要さずして、優れた接着性が得られるといった利点を有することとなる。

【0020】また、本発明に係るエポキシ樹脂組成物に含まれるケチミンは、前記化9(但し、式中、 A_1 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、前記と同じ意味を表す)または前記化10(但し、式中、 B 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} は、前記と同じ意味を表す)にて示される化学構造式を有するものでなければならない。前記化9の式中の A が、炭素数が9よりも小さいポリオキシアリキレンジアミンであるケチミンや、前記化10の式中の B が、炭素数が15よりも小さいポリオキシアリキレントリアミンであるケチミンを含むエポキシ樹脂組成物にあつては、硬化物が固くなってしまい、十分な可撓性が得られなくなるからである。なお、硬化に要する時間の長期化を防止する点から、それらポリオキシアリキレントリアミン及びポリオキシアリキレントリアミンは、それぞれ、炭素数が160以下のものであることが望ましい。

【0021】そして、本発明にあつては、前記化9及び前記化10にて示される化学構造式を有するケチミンが、それぞれ、単独で、或いは併用されて、一液系可撓性エポキシ樹脂組成物中に含有せしめられることとなるが、何れにしても、該エポキシ樹脂組成物中に含まれるエポキシ樹脂のエポキシ基一個に対して、かかるケチミンが、水分により生成する一級アミン中の活性水素の数が、好ましくは0.6～1.4個、より好ましくは0.8～1.2個となるように含有される。なお、これらの相対比が、0.6よりも小さいか若しくは1.4よりも大きいと、該エポキシ樹脂組成物において、硬化性の低下や、硬化物の耐水性及び機械強度の低下が惹起される。

【0022】なお、このような本発明に従うケチミンは、通常、分子内に一級アミンを持つ化合物と、分子内にケトン基を持つ化合物とを、縮合反応せしめることにより、得ることができる。

【0023】因みに、分子内に一級アミンを持つ化合物としては、例えば、プロピレンオキサイドやエチレンオキサイドを、単独重合やランダム重合、またはブロック重合させたポリオキシアリキレンのジアミン及びトリアミン、或いは分子鎖の中にポリエステルポリオールを持つポリオキシアリキレンポリアミン等のアミン類が挙げられ、また分子内にケトン基を持つ化合物としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、或いはシクロヘキサノン、アセトフェノン、フェノール等をホルマリンで

架橋させたケトン樹脂等が用いられ得るのである。また、これらケチミンの原料として例示したアミン類及びケトン樹脂は、それぞれ、単独で若しくは併用されて、ケチミンの合成反応に供されることとなる。

【0024】そして、かくの如き本発明に従うケチミンは、分子内の窒素の塩基性が弱く、エポキシ樹脂中のエポキシ基をアニオン重合させ難い特徴を有するため、水分のない状態下では、エポキシ樹脂とは、殆ど反応しないが、水分が与えられると、一級アミンを容易に生成し、重付加反応により、エポキシ樹脂を硬化せしめると共に、硬化物が固くなることを、効果的に防止するのである。それ故、そのようなケチミンとエポキシ樹脂とが混合された系は、水分が混入されない限り、長期間安定であって、空気中の水分等と接触せしめられることにより、常温にて、速やかに硬化せしめられるのであり、その上、その硬化物は、従来のもののようにな固くなってしまふことがないのである。

【0025】すなわち、このように、本発明に従うケチミンは、一液系エポキシ樹脂組成物の常温湿気硬化剤として、極めて有用なものであり、しかも該エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性及びその硬化物の可撓性の向上に、大きく寄与するものなのである。

【0026】また、本発明に係る一液系可撓性エポキシ樹脂組成物において、変性シリコーン樹脂は、変性シリコーン樹脂用触媒の存在下で、空気中の水分により硬化し、エポキシ樹脂の硬化物に対して、可撓性を付与せしめるものであるが、硬化物がより優れた可撓性を得るために、本発明にあつては、該変性シリコーン樹脂は、前記化11（但し、式中、 R_{11} 、 R_{12} 、 n は、前記と同じ意味を表す）にて表される加水分解性ケイ素官能基を末端に有するポリエーテル重合体であることが望ましい。そして、そのようなポリエーテル重合体としては、例えば、ポリ（メチルジメトキシエーテル）等が挙げられる。

【0027】さらに、本発明においては、かかる変性シリコーン樹脂として、上記のもの他、有利には、前記化12（但し、式中、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 m は、前記と同じ意味を表す）にて表される加水分解性ケイ素官能基を、両末端に有する直鎖状ポリオルガノシロキサンが用いられる。そして、本発明に従う一液系可撓性エポキシ樹脂組成物が、硬化後、優れた可撓性を有すると共に、優れた機械的強度を発揮し、良好な作業性を得るためには、かかる直鎖状ポリオルガノシロキサンの、25℃において、好適には100～30000センチポイズ、より好適には100～10000センチポイズの範囲の粘度を有するものであることが望ましく、また前記化12の式中、 R_{13} 、 R_{14} にて示される、互いに同一又は相異なる、置換又は非置換の1価の炭化水素基としては、合成がし易く、しかも硬化前に低い粘度を有するメチル基が、好ましいのである。そして、その点からし

て、そのような直鎖状ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、ポリジメチルシロキサン、末端エトキシ等が、好適に用いられ得るのである。

【0028】なお、本発明において、変性シリコーン樹脂として、好適に用いられる前記ポリエーテル重合体及び前記直鎖状ポリオルガノシロキサンは、それぞれの条件を満足するものであれば、一般に市販されるものが許容され得ると共に、それらを一種類のみで、または二種類以上を混合せしめて使用しても、何等差し支えないのであり、またその使用量は、前述した如き、エポキシ樹脂との相対的な量にて、適宜に決定されることとなる。

【0029】また、前述の如く、変性シリコーン樹脂用触媒は、可撓性付与剤たる変性シリコーン樹脂を硬化させるための触媒であつて、エポキシ樹脂組成物の硬化物が、優れた可撓性を得るために、本発明においては、必須のものである。そして、そのような変性シリコーン樹脂用触媒としては、具体的には、ジブチル錫オキサイド等のスズ化合物や、オクチル酸鉛等のカルボン酸の金属塩、或いはジブチルアミン-2-エチルヘキソエート等のアミン類が例示され得る。なお、本発明に係る一液系可撓性エポキシ樹脂組成物中の変性シリコーン樹脂用触媒の含有量は、好ましくは、変性シリコーン樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部である。

【0030】さらに、本発明に従う一液系可撓性エポキシ樹脂組成物に含まれる脱水剤は、貯蔵中に、該エポキシ樹脂組成物中へ浸入した水分を吸収する役割を果たすものである。即ち、この脱水剤は、かかるエポキシ樹脂組成物の使用時以外に、そのような水分と、ケチミンや変性シリコーン樹脂とが反応し、エポキシ樹脂や変性シリコーン樹脂が硬化してしまうことを防止するものであつて、本発明においては、一液系可撓性エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性を、より長期間に亘って、良好に維持する上において、不可欠のものである。

【0031】そして、そのような脱水剤としては、例えば、ピニルトリメトキシシランや、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン等といったシランカップリング剤の如きシラン化合物や、オルソギ酸エチル等が挙げられる。また、そのような脱水剤は、本発明に従うエポキシ樹脂組成物において、そこに含まれるエポキシ樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部の割合となるように含有されることが、好ましい。

【0032】また、本発明に係る一液系可撓性エポキシ樹脂組成物においては、上記の如き主要成分の他、酸化チタン等の老化防止剤、カーボン等の顔料、炭酸カルシウム等の充填剤、紫外線吸収剤、可塑剤等、種々の添加剤の含有が許容され得る。なお、それら添加剤は、一液系可撓性エポキシ樹脂組成物の用途に応じて、任意の量にて、種々組み合わせられて添加されることとなる。

【0033】而して、本発明に係る一液系可撓性エポキ

シ樹脂組成物は、それらエポキシ樹脂、ケチミン、変性シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂用触媒、脱水剤、各種添加剤が、従来法に従って混合されて、製造されるが、一般には、以下の如き方法にて得られることとなる。

【0034】すなわち、先ず、エポキシ樹脂、変性シリコーン樹脂、所望により、老化防止剤や充填剤等の各種添加剤の、それぞれ、所定の量を、通常、高粘度用混合攪拌機等に投入し、常温で、好ましくは700～760 Torrにて、減圧攪拌せしめ、混合物を得る。次いで、かくして得られた混合物が収容される高粘度用混合攪拌機内に、ケチミン、脱水剤及び変性シリコーン樹脂用触媒の所定量を添加し、有利には、700～760 Torrにて、更に減圧攪拌せしめ、目的とするエポキシ樹脂組成物を得るのである。

【0035】そして、このようにして得られるエポキシ樹脂組成物は、一液にての貯蔵安定性や硬化物の可撓性において、従来のものに比して、より優れた特性を発揮するものとなり、更にはガラス、コンクリート、金属、木材等のシーリング材または接着剤として、極めて有利に使用されることとなる。

【0036】以下に、本発明の実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

【0037】

【実施例】先ず、以下に示す如きエポキシ樹脂A及びBの2種類、変性シリコーン樹脂A及びBの2種類、変性シリコーン樹脂用触媒1種類、脱水剤1種類と、また以下に示す如くして合成された、ケチミンA～Eの6種類を、それぞれ、準備した。そこにおいて、ケチミンD乃至Eを除いては、それぞれ、本発明に従うものであるが、ケチミンDは、前記化9の式中、Aにて表されるポリオキシアルキレンジアミンの炭素数が8で、その炭素数において、本発明の範囲外であり、ケチミンEは、同じく、前記化9の式中のAが、ポリオキシアルキレンジアミンの残鎖とは異なり、本発明の規定外のものであって、それらケチミンD及びEは、何れにしても、本発明に係るケチミンとは、全く異なるものである。なお、それらケチミンA～Eは、何れも、IRスペクトルによると、1650cm⁻¹付近に鋭い吸収があることから、ケチミン化合物であることが確認された。

エポキシ樹脂A

エピビス型エポキシ樹脂（旭電化工業株式会社製、商品名：EP-4100）

エポキシ樹脂B

ビスフェノールA型ポリオキシプロピレン変性エポキシ樹脂（旭電化工業株式会社製、商品名：EP-4000）

変性シリコーン樹脂A

ポリ（メチルジメトキシシリルエーテル）（鐘淵化学工業株式会社製、商品名：MSP20A）

変性シリコーン樹脂B

10 ポリジメチルシロキサン、末端エトキシ（チッソ株式会社製、商品名：PS-393）

変性シリコーン樹脂用触媒

ジブチル錫オキサライドのフタル酸ジオクチル溶液（三共有機合成株式会社製、商品名：No918）

脱水剤

ビニルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製、商品名：KBM1003）

ケチミンA（旭電化工業株式会社製）

20 ポリオキシプロピレンジアミン（分子量：400）とメチルイソブチルケトンとを原料とし、脱水反応により合成。

ケチミンB（旭電化工業株式会社製）

ポリオキシプロピレントリアミン（分子量：400）とメチルイソブチルケトンとを原料とし、脱水反応により合成。

ケチミンC（旭電化工業株式会社製）

ポリオキシプロピレンジアミン（プロピレンオキサライド／エチレンオキサライド＝1（重量比）のランダム重合体のジアミン、分子量：400）とメチルイソブチルケトンとを原料とし、脱水反応により合成。

30 ケチミンD（旭電化工業株式会社製）

ポリオキシアルキレンジアミン（分子量：208、炭素数8）とメチルイソブチルケトンとを原料とし、脱水反応により合成。

ケチミンE（旭電化工業株式会社製）

ヘキサメチレンジアミンとメチルイソブチルケトンとを原料とし、脱水反応により合成。

【0038】実施例1～5

そして、下記表1に示される如き配合割合となるように、それぞれの組成成分を秤量し、先ず、エポキシ樹脂、変性シリコーン樹脂、炭酸カルシウム、酸化チタンを高粘度用混合攪拌機中に投入し、常温で、20 Torrの減圧状態にて、減圧攪拌して、それらの混合物を得た。次いで、かくして得られた混合物が収容される高粘度用混合攪拌機中に、先に秤量したケチミン、脱水剤、変性シリコーン樹脂用触媒を、それぞれ、投入し、上記と同様に、更に減圧攪拌せしめ、各種エポキシ樹脂組成物を得た。そして、それらエポキシ樹脂組成物に対して、以下に述べる如くして、貯蔵安定性、機械的物性及び接着性について、それぞれ、評価試験を行なった。その結果を下記表1に、併せて示した。

貯蔵安定性：エポキシ樹脂組成物を、窒素置換した密栓付きのサンプルビンに入れ、50℃の雰囲気下に、7日間放置した後の組成物の状態を観察した。

機械的物性：エポキシ樹脂組成物を、25℃で4週間養生させて、硬化せしめた後の引っ張り強度と伸びを測定した。

*

表 1

* 接着性：エポキシ樹脂組成物をモルタル片に塗布し、25℃で4週間養生させて、硬化せしめた後、単軸式の接着強度試験機にかけ、モルタルとの接着面層の破壊時の状態を観察した。

【0039】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
組成成分 (重量比)	エポキシ樹脂 A	100	100	100	100	100
	エポキシ樹脂 B	—	—	—	—	—
	変性シリコーン樹脂 A	50	200	—	100	100
	変性シリコーン樹脂 B	—	—	50	—	—
	変性シリコーン樹脂用触媒	0.5	2	0.5	1	1
	脱水剤	0.5	2	0.5	1	1
	炭酸カルシウム	207	342	207	252	236
	酸化チタン	23	38	23	28	36
	ケチミン A	80	80	80	80	—
	ケチミン B	—	—	—	—	62
	ケチミン C	—	—	—	—	—
	ケチミン D	—	—	—	—	—
	ケチミン E	—	—	—	—	—
評価試験結果	貯蔵安定性	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し
	引っ張り強度 (Kgf/cm ²)	50	25	35	30	80
	伸び (%)	200	350	220	280	100
	接着性 (破壊状態)	モルタル材破	モルタル材破	モルタル材破	モルタル材破	モルタル材破

【0040】実施例6～9

また、下記表2に示される如き配合割合となるように、それぞれ、組成成分を秤量して、それらを実施例1～5と同様にして減圧攪拌せしめ、各種エポキシ樹脂組成物を調製した。そして、それらのエポキシ樹脂組成物に対 ※

※して、上記と同様にして、貯蔵安定性、機械的物性及び接着性について、それぞれ、評価試験を行なった。その結果を下記表2に、併せて示す。

【0041】

【表2】

表 2

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
組成成分 (重量比)	エポキシ樹脂A	—	100	100	—
	エポキシ樹脂B	100	—	—	100
	変性シリコーン樹脂A	100	100	100	—
	変性シリコーン樹脂B	—	—	—	100
	変性シリコーン樹脂用触媒	1	1	1	1
	脱水剤	1	1	1	1
	炭酸カルシウム	236	243	252	252
	酸化チタン	36	27	28	28
	ケチミンA	—	35	—	—
	ケチミンB	62	35	—	—
	ケチミンC	—	—	80	80
	ケチミンD	—	—	—	—
	ケチミンE	—	—	—	—
評価試験結果	貯蔵安定性	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し
	引っ張り強度 (Kgf/cm ²)	55	60	33	12
	伸び (%)	250	220	280	400
	接着性 (破壊状態)	モルタル材破	モルタル材破	モルタル材破	モルタル材破

【0042】実施例10～17

さらに、下記表3及び4に示される配合割合となるように、それぞれ、組成成分を秤量して、それらを実施例1～5と同様にして減圧攪拌せしめ、各種エポキシ樹脂組成物を調製した。そして、それらエポキシ樹脂組成物を接着剤として用い、その貯蔵安定性について、前記と同様にして、評価試験を行ない、また以下の如き供試材料と条件とをもって、接着後の供試材料の引っ張り強度と、接着面層の伸びを測定すると共に、接着面層の破壊状態を観察することにより、強度、可撓性及び接着性に対する評価試験を行なった。その結果を、下記表3及び4に、併せて示した。

(1) 供試材料

被着材：カラコンモザイクタイル（磁器質）

長さが4.5cmで、幅が4.5cmのもので、JIS-A *50

*-5209により、被着材として使用されるものである。

下地材：モルタル板

長さが7.0cm、幅が7.0cm、高さが2.0cmのもので、JIS-A-5548により、下地として使用されるモルタル板である。

(2) 試験条件

環境条件 : 20±1℃、60±5%RH

接着剤の塗布量：約1.6kg/m²

張付け時間 : 5分以内

圧縮 : 1kg荷重により30秒間

接着剤層の厚さ：1mm

養生 : 環境条件下により168時間

(3) 測定条件

測定方法 : 単軸引っ張り試験

測定機器 : テンシロンUTM-10T

* 【0043】

引っ張り速度 : 1mm/min

* 【表3】

表 3

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
組 成 成 分 (重量比)	エポキシ樹脂A	0.5	1.0	2.0	3.0
	変性シリコーン樹脂A	100	100	100	100
	変性シリコーン樹脂用触媒	1	1	1	1
	脱水剤	1	1	1	1
	炭酸カルシウム	126	126	126	126
	酸化チタン	14	14	14	14
	ケチミンC	0.4	0.8	1.6	2.4
	ケチミンD	—	—	—	—
評 価 試 験 結 果	貯蔵安定性	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し
	引っ張り強度 (Kgf/cm ²)	7.0	7.5	7.7	8.2
	伸び (%)	118	120	130	171
	接着性 (破壊状態)	界面剥離	界面剥離	界面剥離 50% 接着剤凝 集破壊 50%	接着剤凝 集破壊

【0044】

【表4】

表 4

		実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
組成成分 (重量比)	エポキシ樹脂A	5.0	8.0	10.0	15.0
	変性シリコーン樹脂A	100	100	100	100
	変性シリコーン樹脂用触媒	1	1	1	1
	脱水剤	1	1	1	1
	炭酸カルシウム	126	126	126	126
	酸化チタン	14	14	14	14
	ケチミンC	4.0	6.4	8.0	12.0
	ケチミンD	—	—	—	—
評価試験結果	貯蔵安定性	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し
	引っ張り強度 (Kgf/cm ²)	8.7	9.2	9.8	10.2
	伸び (%)	165	149	167	163
	接着性 (破壊状態)	接着剤凝集破壊	接着剤凝集破壊	接着剤凝集破壊	接着剤凝集破壊

【0045】比較例1～8

さらに、下記表5及び6に示される如き配合割合となるように、各組成成分を秤量し、それらに対して、実施例1～5と同様の操作を施して、それぞれ、エポキシ樹脂とケチミンと添加剤とだけからなるエポキシ樹脂組成物、及びエポキシ樹脂とケチミンとを、全く含まない変性シリコーン樹脂組成物を調製し、前者を比較例1及び6、後者を比較例2とした。また、本発明に係るケチミンとは異なる、ケチミンDとケチミンEとを用い、下記表5及び6に示されるような配合割合となるように秤量された各組成成分を用い、これらに対して、実施例1～5と同様の操作を施して、それぞれ、エポキシ樹脂組成物を得た。それらのうち、ケチミンDを用いて得られた *

* エポキシ樹脂組成物を比較例3、7、8、ケチミンEを使用して調製されたエポキシ樹脂組成物を比較例4とした。更にまた、下記表5に示される如く、本発明に従うケチミンCを、エポキシ樹脂との相対的な量において、本発明の好適な範囲外の量にて使用し、実施例1～5と同様にして得られたエポキシ樹脂組成物を比較例5とした。そして、それら比較例1～5に対しては、それぞれ、実施例1～5と同様な評価試験を行ない、また比較例6～8については、接着剤として、実施例10～17と同様な評価試験を行なった。それらの結果を、下記表5及び6に併せて示す。

【0046】

【表5】

表 5

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
組成成分 (重量比)	エポキシ樹脂 A	100	—	100	100	100
	エポキシ樹脂 B	—	—	—	—	—
	変性シリコーン樹脂 A	—	100	100	100	100
	変性シリコーン樹脂 B	—	—	—	—	—
	変性シリコーン樹脂用触媒	—	1	1	1	1
	脱水剤	—	1	1	1	1
	炭酸カルシウム	162	90	229	218	216
	酸化チタン	18	10	25	24	24
	ケチミン A	80	—	—	—	—
	ケチミン B	—	—	—	—	—
	ケチミン C	—	—	—	—	40
	ケチミン D	—	—	54	—	—
	ケチミン E	—	—	—	42	—
評価試験結果	貯蔵安定性	異常無し	異常無し	異常無し	ゲル化	異常無し
	引っ張り強度 (Kgf/cm ²)	60	10	180	140	11
	伸び (%)	150	450	16	30	400
	接着性 (破壊状態)	モルタル材破	界面剥離	モルタル材破	モルタル材破	界面剥離

【0047】

【表6】

表 6

		比較例 6	比較例 7	比較例 8
組成成分 (重量比)	エポキシ樹脂A	—	3.0	5.0
	変性シリコーン樹脂A	100	100	100
	変性シリコーン樹脂用触媒	1	1	1
	脱水剤	1	1	1
	炭酸カルシウム	126	126	126
	酸化チタン	14	14	14
	ケチミンC	—	—	—
	ケチミンD	—	1.6	2.7
評価試験結果	貯蔵安定性	異常無し	異常無し	異常無し
	引っ張り強度 (Kgf/cm ²)	6.4	33	31
	伸び (%)	90	57	48
	接着性 (破壊状態)	界面剝離	モルタル破壊	モルタル破壊

【0048】それらの表から明らかなように、本発明に従うエポキシ樹脂組成物である実施例1～4は、それと同量のエポキシ樹脂A及びケチミンAと、その他添加剤とだけからなる比較例1に比して、何れも、硬化物の伸び率が大きく、可撓性に優れる結果となっている。また、本発明に従うエポキシ樹脂組成物である実施例4～8に対して、それと同量の変性シリコーン樹脂A、変性シリコーン樹脂用触媒及び脱水剤を含むが、エポキシ樹脂とケチミンとを、全く含まない変性シリコーン樹脂組成物である比較例2は、接着性において劣る結果となっている。

【0049】さらに、本発明に従う実施例1～9は、本発明に馴染まないケチミンDまたはEを含む比較例3及び4に比べて、何れも、硬化物の伸び率が、非常に高い値を示し、可撓性において、極めて優れる結果となっている。また、比較例4にあっては、調製後7日めにしてゲル化しており、貯蔵安定性が悪いことが認められ、比較例5においては、ケチミンの含有量の減少が、接着性の低下を惹起することが示されている。

【0050】更にまた、本発明に従う接着剤である実施例10～17にあっては、その何れもが、本発明に係るケチミンとは異なるケチミンDを含む比較例7及び8に対して、接着面層の伸び率が、2倍～3倍以上の値を示し、可撓性において、著しく優れるものであることが認

* められ、また変性シリコーン樹脂組成物からなる接着剤である比較例6においては、接着性が不良である結果が示されている。

30 【0051】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明に係る一液系可撓性エポキシ樹脂組成物は、硬化剤として、水分との接触が遮断された状態では、エポキシ樹脂と、殆ど反応しない性質を有するケチミンを含んでなるものであるところから、貯蔵安定性が、有利に高められ得ることとなったのであり、またその硬化物が、可撓性付与剤たる変性シリコーン樹脂により、優れた可撓性が付与せしめられるのみならず、硬化剤たるケチミンによって、その硬化時に、従来のもののようにな固くなってしまうことが、有効に防止され得るため、硬化後、従来のエポキシ樹脂組成物に比して、より一層優れた可撓性を有することとなったのである。

【0052】それ故、そのような一液系可撓性エポキシ樹脂組成物からなるシーリング材または接着剤においては、優れた強度及び接着性が確保されつつ、従来のものよりも、優れた貯蔵安定性と、より優れた硬化物の可撓性が得られることとなり、以てコンクリート、木材、金属等の基材に対するシールや接着等の作業性の向上が、効果的に図られ得ることとなったのである。

* 50

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 163/00	J F L	8830-4 J		
	J F P	8830-4 J		
C 0 9 K 3/10		L		
		G		